

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 2 6 4 4 4 1

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/20		H 0 1 L	21/20
	21/205			21/205
	21/268			21/268 Z
	21/316			21/316 P
	21/324			21/324 Z
審査請求 未請求 請求項の数 4			F D	(全 1 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-346701

(22)出願日 平成7年(1995)12月12日

(31)優先権主張番号 特願平6-333877

(32)優先日 平6(1994)12月16日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 坂間 光範

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 竹村 保彦

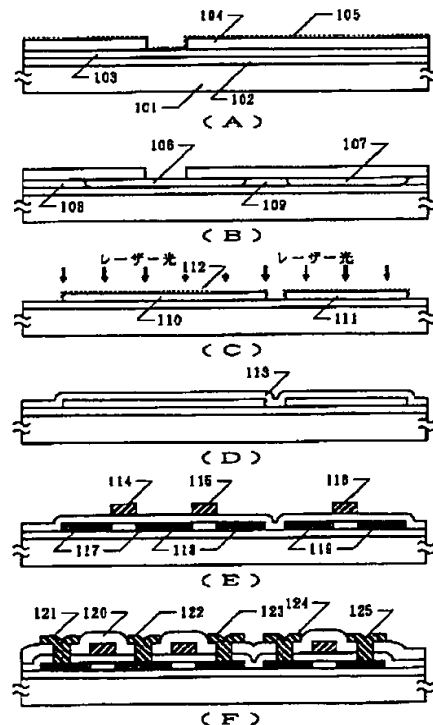
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】結晶珪素半導体作製方法

(57)【要約】

【目的】 薄膜トランジスタ (T F T) 等の半導体装置にとって好ましい特性を示す結晶性珪素膜を得る。

【構成】 ガラス基板上にプラズマCVD法や熱CVD法等のCVD法によって酸化珪素膜を堆積した後、該酸化珪素膜を大気に触れさせることなく、連続的にその上に非晶質珪素膜を堆積する。そして、これにニッケル等の触媒元素を添加して、400～750℃でアニール処理をおこない、結晶化させる。さらにこれにレーザー光を照射することによって、結晶性を高めた結晶性珪素膜を得る。このようにして得られた結晶性珪素膜においては、触媒元素が珪素膜の下に拡散して、珪素膜中での触媒元素の濃度が低下し、これを用いることで、高い特性（特にオフ電流が小さい）を有するT F T等の半導体装置を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 絶縁表面上に気相成長 (CVD) 法により 450℃以下の温度によって酸化珪素膜を成膜する工程と、(2) 前記酸化珪素膜を大気に触れさせることなく、その上に非晶質珪素膜を堆積する工程と、(3) 非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を前記非晶質珪素膜に加熱することによって混入せしめ、前記非晶質珪素膜の一部もしくは全部を結晶化させる工程と、を有することを特徴とする結晶珪素半導体作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、P、As、Sb から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする結晶珪素半導体作製方法。

【請求項 3】 請求項 1 において、工程 (2) と (3) の間に、前記触媒元素を含む化合物を極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を前記非晶質珪素膜の実質的な表面に塗布する工程を有することを特徴とする結晶珪素半導体作製方法。

【請求項 4】 請求項 2 において、前記極性溶媒には界面活性剤を混入させたことを特徴とする結晶珪素半導体作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶性を有する珪素を主成分とする半導体を作製する方法に関するものである。特に、本発明は、薄膜トランジスタ等の半導体素子に使用される結晶性珪素半導体の作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ (以下、TFT と略記する。) が知られている。TFT は、基板上に形成された薄膜半導体を用いて構成されるものである。TFT は、各種集積回路に利用されているが、特に液晶ディスプレイ等の電気光学装置、中でもアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素のスイッチング素子や周辺回路部分に形成されるドライバ素子として利用されている。

【0003】 TFT に利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFT の特性を向上するためには、結晶性を有する珪素薄膜を利用することが望まれる。結晶性を有する珪素膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化すればよい。あるいは、レーザー光等の高いエネルギーを有する電磁波を照射すればよい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、加熱に

よる結晶化は、加熱温度が 600℃以上の温度で、10 時間以上の時間をかけることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えば、アクティブ型の液晶表示装置に一般的に用いられているコーニング 7059 ガラスはガラス歪点が 593℃であり、基板の大面积化を考慮した場合には、600℃以上の加熱には問題がある。さらに、このようにして得られた結晶性珪素膜は次に述べるレーザー光照射によって得られたものと比較すると特性の劣るものであった。

【0005】 この問題を解決するには、特開平 6-244103、同 6-244104、同 6-244105、同 6-244205、同 6-296023 に示されるように、非晶質珪素を結晶化させることを促進する触媒的な作用を有する元素を用いればよいことが明らかになっている。すなわち、非晶質珪素膜にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に付着させ、しかる後に加熱することで、600℃以下、典型的には、550℃、4 時間程度の処理時間で結晶化できることが明らかになった。

【0006】 しかしながら、このような方法によって、より低温、短時間で得られた珪素膜は、触媒元素の残存という問題を抱え、これを用いて得られた TFT の特性も好ましいものではなかった。特に、TFT においては、ゲイトに逆バイアスの電圧 (N チャネル型 TFT では負電圧、P チャネル型 TFT では正電圧) を印加した際に、ドレイン電流 (オフ電流またはリーク電流という) の絶対値が大きいことと、その値が素子毎に大きく分散することが最大の問題である。

【0007】 特に、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の画素電極のスイッチングトランジスタに用いる場合に、オフ電流が大きいことは大きな問題を生ずる。即ち、画素電極に配置されている薄膜トランジスタのオフ電流が大きいと、画素電極が所定の時間で電荷を保持することができなくなり、このことが原因で、画面がちらついたり、表示が不鮮明になるという問題点が生ずる。

【0008】 本発明はこのような現状を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、珪素の結晶化を助長する触媒元素を用いて珪素膜を結晶化する工程を採用して、TFT のオフ電流を低減すると共に、素子毎のオフ電流値のとそのバラツキを低減することが可能な結晶珪素半導体膜の作製方法を提供することにある。特に、低温処理を可能とし、かつ大量生産に好適な結晶珪素半導体の作製方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明は以下の工程を用いて、結晶珪性を有する珪素膜を得る。まず、絶縁表面上に、各種気相成長 (CVD) 法、例えば、プラズマ CVD 法や熱 CVD 法によって、酸化珪素膜を堆積する。ただし、そのときの成膜

温度は、450℃以下、好ましくは、300～350℃とする。例えば、テトラ・エトキシ・シラン（TEOS）と酸素、あるいは、モノシラン（SiH₄）と一酸化二窒素（N₂O）を用いたプラズマCVD法や、モノシランと酸素を用いた熱CVD法を用いて堆積すればよい。

【0010】このようにして堆積した酸化珪素膜上に非晶質珪素膜を各種CVD法によって堆積する。例えば、モノシランを原料としてプラズマCVD法によって非晶質珪素膜を得る際には、成膜温度は295～305℃が好ましい。ただし、上記酸化珪素膜は、大気に触れることなく、非晶質珪素膜が成膜される必要がある。すなわち、酸化珪素膜と非晶質珪素膜の成膜は連続的におこなわれる。このためには、公知のマルチチャンバー方式の成膜装置（クラスターツール）を用いることが望まれる。

【0011】その後、上記非晶質珪素膜上に非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体、又は前記触媒元素を含む化合物を層状、膜状、もしくはクラスター状に形成する。以下ではこの触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物の層を触媒層と称する。触媒層の形成方法については後述する。

【0012】なお、本出願人により、触媒元素としてニッケルを用いた場合に、最も顕著な効果を得ることが明らかにされている。その他利用できる触媒元素の種類としては、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、P、As、Sbを挙げることができる。

【0013】その後、前記非晶質珪素膜に、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜の一部または全部を結晶化させる。この結晶化の過程においては、触媒層が非晶質珪素膜の全面を覆っていない場合には、触媒層が覆っている領域が結晶化するだけでなく、該領域から周辺に結晶化が進行する。

【0014】結晶化工程において、触媒元素が導入された非晶質珪素膜の結晶化が進行するように、400℃以上の温度で加熱すればよい。一般的なガラス基板を使用した場合には、加熱温度は400℃～750℃とすればよい。しかしながら、ガラス基板の種類により耐熱温度が異なるため、加熱温度の上限はガラスの歪み点と考えることができる。例えば、ガラス歪み点はコーニング7059ガラスで593℃であり、コーニング1737ガラスで667℃である。

【0015】具体的には、加熱温度は550℃程度とすることが、ガラス基板の耐熱性や、生産性の点から、適当である。

【0016】また、この加熱温度が高いほど、珪素膜の結晶性が良好になることが明らかになっている。従って、生産性よりも、珪素膜の結晶性を最優先させる場合には、基板が耐え得る温度で、可能な限り高温で加熱すればよい。この場合には、1000℃程度の温度に耐え

得る石英基板等を使用することが好ましい。例えば、石英基板を使用した場合には、800℃～1000℃程度の温度で加熱することができる。

【0017】加熱処理工程の後に、レーザー光またはそれと同等な強光を照射することにより、さらに結晶化を助長せしめてもよい。この工程を追加することによって、先の工程において結晶化できなかった部分も、先の工程において結晶化した部分を核として結晶化できる。

【0018】この場合、従来のレーザー光の照射による結晶化と根本的に異なる点は従来の方法が全く結晶の無い状態から非晶質珪素膜が溶融したのち、結晶化するため、結晶性を決定する条件が非常に厳しくなっていた点である。すなわち、結晶核の存在しない状態では、結晶化においては冷却速度が結晶性を決定する大きな要因となるが、冷却速度はレーザー光のエネルギー密度や雰囲気温度によって大きく異なるため、必然的に最適なレーザーエネルギー密度が狭くなる。もし、エネルギーが高すぎると溶融状態からの冷却速度が大きすぎて非晶質状態となってしまう。また、エネルギーが低すぎると膜を全面的に溶融させることができず、非晶質の部分を残してしまうこととなる。

【0019】一方、結晶核が存在する場合には結晶化は容易で、冷却速度に対する依存性は小さい。また、膜の大部分は結晶化しているため、レーザーのエネルギー密度が低くとも、それなりの特性は保証される。こうして極めて結晶性の良好な結晶珪素膜を安定して得ることができる。

【0020】レーザー光の照射の代わりに、非コヒーレントな強光、特に赤外光を短時間照射する方法を採用してもよい。赤外光はガラスには吸収されにくく、珪素薄膜に吸収されやすいので、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を選択的に加熱することができ、好ましい。このような赤外光を短時間だけ照射する方法は、ラビッド・サーマス・アニール（RTA）またはラビッド・サーマル・プロセス（RTP）と呼ばれる。

【0021】触媒層の形成方法としては、触媒元素単体もしくはその化合物のスパッタリングのような真空装置を用いるデポジション方法や、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布するような大気中でおこなえるデポジション方法を用いればよい。特に、後者の方法は大きな設備投資をおこなわなくとも、再現性よくデポジションをおこなうことができる。以下では、後者の方法について詳細に説明する。

【0022】後者の方法を採用する場合には、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0023】触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたもの

10

20

30

40

50

を用いることができる。この場合には、溶液を珪素膜に直接塗布すると溶液が弾かれてしまうので、薄い酸化膜を表面に形成しておくが良い。酸化膜の形成方法としては、熱酸化、過酸化水素、オゾン水等の酸化剤による酸化、紫外線照射による酸化等を用いることができる。

【0024】酸化膜を形成する代わりに、触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。界面活性剤としては、基本的疎水基として約10～20個の炭素原子を含む炭化水素鎖を有するものを用いることができる。

【0025】例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水からなる混合液に、脂肪酸カルボン酸、脂肪酸カルボン酸の塩、脂肪酸アミンおよび脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも一種の材料が含有したものを用いることができる。

【0026】脂肪酸カルボン酸としては、 $C_n H_{2n+1} C$

OOH (n は5～11の整数を表す)で示されるものを挙げることもできる。また脂肪酸カルボン酸の塩としては、 $C_n H_{2n+1} COONH_3 R$ (n は5～11の整数を表す。 R は水素原子または炭素数5～10のアルキル基を表す)で示される塩を挙げることもできる。

【0027】また、脂肪酸アミンとしては、一般式 $C_m H_{2m+1} NH_2$ (m は7～14の整数を表す)で示す化合物を挙げることもできる。脂肪酸アルコールとしては、一般式 $C_n H_{2n+1} OH$ (n は6～12の整数を示す)で示されるものを挙げることもできる。

【0028】界面活性剤の具体的な例としては、下記〔表1〕～〔表3〕に示すものを用いることができる。以下に示す界面活性剤は、少なからず当該金属元素が非晶質珪素膜の表面に付着する際に分散させる作用を有する。

【0029】

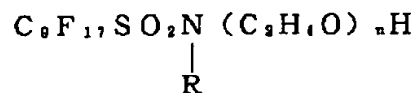
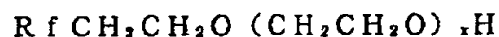
【表1】



パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムA

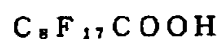
パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムB

パーフルオロアルキルベタイン



パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩

パーフルオロアルキルカルボン酸



パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール

フッ素化アルキルエステル

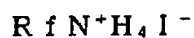
パーフルオロアルキルEO付加物A

パーフルオロアルキルEO付加物B

パーフルオロアルキルカルボン酸アンモニウムA

パーフルオロアルキルカルボン酸アンモニウムB

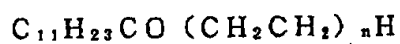
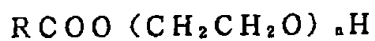
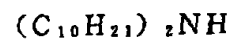
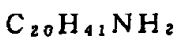
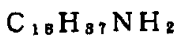
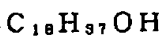
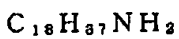
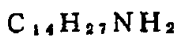
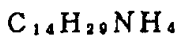
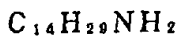
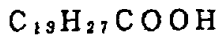
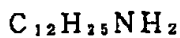
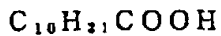
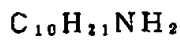
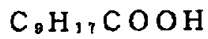
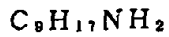
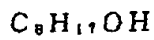
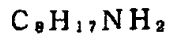
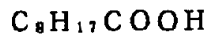
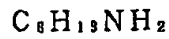
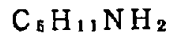
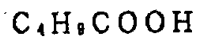
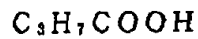
パーフルオロアルキルカルボン酸アンモニウムC



アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩
 オクタデシルアミン酢酸塩
 ココナットアミンアセテート
 ジアルキルスルホコハク酸アンモニウム
 ジメチルアルキル (ヤシ) ベタイン
 ステアリルアミンアセテート
 ソフトアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム
 ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム
 ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド
 トリ n - オクチルアミン
 ポリエチレングリコールモノステアレート
 ポリオキシエチレンアルキルエーテル
 ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
 ポリオキシエチレンアルキル
 フェニルエーテルサルフェートアンモニウム
 ポリオキシエチレンオレイン酸エステル
 ポリオキシエチレン高級アルコール
 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
 ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル
 ポリオキシエチレンラノリン酸エステル
 ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル
 ポリカルボン酸アンモニウム
 モノグリセリンエステル
 ラウリル硫酸トリエタノールアミン
 ラノリンアルコール

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】



【0032】触媒としてニッケルを用いて、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッ

ケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【0033】また、触媒元素としてニッケル単体を用い

る場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【0034】更に、触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることもできる。この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【0035】以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。または酸化膜形成用の溶液を用いるのでもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社のOCD(Ohka Diffusion Source)を用いることができる。このOCD溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200℃程度でバークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。また不純物を添加することも自由であるので、本発明に利用することができる。

【0036】なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0037】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して0.1ppm~200ppm、好ましくは1ppm~50ppm(重量換算)とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐薬品性(例えば、耐フッ酸性)に鑑みて決められる値である。

【0038】

【作用】触媒元素を用いて、結晶化せしめた珪素膜を用いて作製されたTFEのオフ電流が大きいことは、結晶化に使用された触媒元素が結晶中に過剰に存在し、また、オフ電流のパラッキは大きいことは、触媒元素が偏析するためであることが明らかになっている。したがって、結晶化工程の後に、触媒元素を珪素結晶から外部に排除すればオフ電流も低減でき、また、触媒元素の濃度が低くなれば偏析も避けられる。

【0039】元来、触媒元素は珪素結晶中で安定して存在できないので、自然に排除されるものである。しかしながら、現実には珪素膜の上下に強力なブロッキング層(障壁)が形成されて、その内部に閉じ込められるために、結晶粒界に偏析してしまう。

【0040】本発明では、下地の酸化珪素膜と非晶質珪素膜を連続的に成膜することを特徴とする。すなわち、下地の酸化珪素膜と非晶質珪素膜の間には、大気中の水分や二酸化炭素等によって異層が形成されることがなくなる。更に、本発明では、下地の酸化珪素膜も非晶質珪素膜も450℃以下の低温で堆積されるため、酸化珪素膜が非常に柔らかく、非晶質珪素から排除された触媒元

素が速やかに酸化珪素膜中に取り込まれることとなる。

【0041】逆に下地が窒化珪素のごとき、ブロッキング作用の強力なものであると、触媒元素が当該膜に吸収されることはほとんどない。また、酸化珪素膜であっても、450℃を越える温度で処理した膜では、酸化珪素が固くなり、触媒元素の吸収が妨げられる。

【0042】結晶化の初期においては、酸化珪素と珪素との界面は非常にあいまいな状態(化学量論的な組成によって構成された異種物質間の界面が認められない状態)である。しかしながら、結晶化の進行とともに、この界面は明瞭なる。触媒元素は結晶成長の先端に多く存在し、結晶化の進行に伴って拡散するので、最終的に全ての珪素膜が結晶化した状態においては、多くの触媒元素が酸化珪素膜に吸収される。

【0043】また、結晶化の終了時点では、当初、柔らかかった酸化珪素膜もアニール工程によって十分に固くなり、酸化珪素膜に吸収された触媒元素が結晶珪素膜に再び逆流することはほとんどない。更に、トラップ単位等も十分に低減できる。したがって、その後の素子形成において、信頼性に問題をもたらすことはない。

【0044】

【実施例】

〔実施例1〕図1に本実施例を示す。まず、基板(コーニング7059ガラス)101上に、厚さ1000~5000Å、例えば、2000Åの酸化珪素膜102を下地膜として形成した。酸化珪素膜102の形成方法としては、TEOSと酸素を原料ガスとするプラズマCVD法を用いた。成膜時の基板温度は250℃とした。TEOSに対して、1~50%、代表的には20%のトリクロロエチレン(TCE)を混入させた。TCEによって、下地の酸化珪素膜102に塩素が導入され、珪素膜に含まれていた触媒元素を吸いだす効果が増進した。

【0045】続いて、非晶質珪素膜103をモノシランを原料とするプラズマCVD法によって100~1500Å、例えば、800Åの厚さに形成した。非晶質珪素膜103の成膜温度は300℃とした。以上の酸化珪素膜102と非晶質珪素膜103の成膜は2つの成膜チャンバーを有するクラスターツールにおいて連続的に起こない、酸化珪素膜102の表面を大気に触れさせることはなかった。

【0046】その後、マスクとなる酸化珪素膜104をプラズマCVD法によって厚さ500~3000Å、例えば、1000Åに形成した。この酸化珪素膜104も上記のクラスターツールによって、下地の酸化珪素膜102と同条件で成膜した。そして、酸化珪素膜104に公知のフォトリソグラフィ法によってパターンを形成し、これに開孔して、選択的に非晶質珪素膜103を露出させた。

【0047】さらに、非晶質珪素膜103を過酸化水素水中に放置することによって、極めて薄い酸化珪素膜

(図には示されていない)を非晶質珪素膜103の露出された部分に10~100Åの厚さに成膜した。この酸化珪素膜は極薄のため正確な膜厚は不明である。このような酸化珪素膜の形成方法としては、他に酸素雰囲気中でのUV光の照射による酸化反応を用いてもよい。この場合の条件は、酸素雰囲気中においてUVを1~15分間照射すればよい。また、熱酸化法を用いてもよい。

【0048】この酸化珪素膜は後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜103の表面全体に酢酸塩溶液をゆき渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。非晶質珪素膜103の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合には、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜103の表面全体にニッケルを導入することができず、均一な結晶化をおこなうことができない。本工程によってこのような薄い酸化珪素膜を形成する目的は、非晶質珪素膜103のこのような撥水性を緩和することである。

【0049】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を調整した。ニッケルの濃度は100ppmとした。そして、この酢酸塩溶液を全面に2ml滴下し、この状態を5分間保持した。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm、60秒)をおこなった。

【0050】上記溶液の塗布の後、1~10分間その状態を保持させた。この保持させる時間によっても、最終的に非晶質珪素膜103に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0051】このニッケル溶液の塗布工程を、1回~複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜103の露出された表面に平均の膜厚が数Å~数100Åのニッケルを含む層(触媒層)105を形成することができた。この場合、この触媒層105のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜103中に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この触媒層105は、完全な膜になっているとは限らない。(図1(A))

【0052】そして、加熱炉において、酸素雰囲気中において500~580℃、1~12時間の加熱処理をおこなった。本実施例では、550℃、8時間とした。この結果、酸化珪素膜104の開孔部から結晶化が進行し、結晶化珪素領域106、107を得ることができた。その他の領域108、109は非晶質珪素の状態であった。(図1(B))

【0053】これを上面から見た様子を図2(A)に示す。図から分かるように開孔部から楕円形に結晶化領域が広がった。(図2(A))

【0054】その後、酸化珪素膜104を除去するとともに、結晶化された珪素膜をバターニングして、エッチングすることにより、TF Tの活性層となる島状の珪素

膜領域110および111を形成した。珪素膜のエッチングは垂直方向に異方性を有するRIE法によっておこなった。

【0055】その後、550℃の酸素雰囲気中で熱処理することによって、島状珪素膜領域110、111の表面にごく薄い(~100Å)の酸化珪素膜112を形成した。

【0056】そして、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅30nsec)を酸素雰囲気中もしくは大気中において200~400mJ/cm²、例えば、300mJ/cm²のパワー密度で数ショット照射し、島状珪素膜領域110、111の結晶性をさらに向上させた。KrFエキシマレーザー以外に、XeClレーザー(波長308nm)やArFレーザー(波長193nm)、XeFレーザー(波長353nm)等のエキシマレーザーを用いてもよかった。また、RTA法を用いてもよかった。(図1(C))

【0057】その後、スパッタリング法、もしくはプラズマCVD法によって厚さ1000Åの酸化珪素膜113をゲイト絶縁膜として成膜した。スパッタリング法を用いる場合には、ターゲットとして酸化珪素を用い、スパッタリング時の基板温度は200~400℃、例えば350℃、スパッタリング雰囲気は酸素とアルゴンで、アルゴン/酸素=0~0.5、例えば0.1以下とした。(図1(D))

【0058】引き続き、減圧CVD法によって、厚さ3000~8000Å、例えば6000Åの珪素膜(0.1~2%の燐を含む)を成膜した。なお、この酸化珪素膜113と珪素膜の成膜工程は連続的に行うことが望ましい。そして、珪素膜をバターニングして、ゲイト電極114~116を形成した。この状態を上から見た様子を図2(B)に示す。図の点線で示された楕円は図2(A)の領域106、107に対応する。(図1(E))

【0059】次に、イオンドーピング法によって、島状珪素領域110、111にゲイト電極114~116をマスクとして不純物(燐およびホウ素)を注入した。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH₃)およびジボラン(B₂H₆)を用いた。前者の場合は、加速電圧を60~90kV、例えば80kVとし、後者の場合は、40~80kV、例えば65kVとした。ドーピング量はそれぞれ1×10¹⁴~8×10¹⁵cm⁻²とする。例えば、燐を1×10¹⁵cm⁻²、ホウ素を2×10¹⁵cm⁻²とした。ドーピングに際しては、ドーピングが不要な領域をフォトレジストで覆うことによって、それぞれの不純物を選択的にドーピングした。この結果、N型の不純物領域118と119、P型の不純物領域117が形成された。

【0060】その後、550~600℃のアニールをおこない、イオンを注入した不純物領域117~119の

活性化をおこなった。この結果、P型を付与する不純物（ホウ素）がドーパされた不純物領域117とN型を付与する不純物（燐）がドーパされた不純物領域118と119が活性化された。（図1（E））

【0061】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜120を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成して、層間絶縁物120にコンタクトホール（コンタクトホールの開孔位置は図2（C）に示す）を形成する。次に、金属材料、例えば、アルミニウム膜を成膜して、パターンニングして、コンタクトホールにTFETの電極・配線121～125を形成した。最後に、1気圧の水素雰囲気で350℃、30分のアニールをおこなった。水素アニールの代わりに、図1（C）もしくは（D）の工程で水素イオンを10～100keVに加速して、活性層中に注入した後に、アニールしてもよい。（図1（F））

【0062】以上のようにして、TFETを有する回路を形成することができた。本実施例ではTFETの基本特性を測定するための必要最小限の回路であるが、例えば、図1の左側の島状領域110に形成されたNチャネル型TFETとPチャネル型TFETとの相補型回路として、主としてロジック回路に用い、右側の島状領域111に形成されたTFETをアクティブマトリクス回路のスイッチングトランジスタとして用いれば、アクティブマトリクス回路とそれを駆動するための論理回路を同じ基板上に有する集積回路（いわゆるモノリシック型アクティブマトリクス回路）も構成できる。

【0063】〔実施例2〕 図3に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング1737）201上に、モノシランと一酸化二窒素を原料とするプラズマCVD法によって、下地膜となる酸化珪素膜202を1000～5000Å、例えば、2000Åの厚さに成膜した。成膜温度は350℃とした。さらに、モノシランを原料とするプラズマCVD法によって厚さ1000Åの非晶質珪素膜203を堆積した。成膜温度は250℃とした。酸化珪素膜202と非晶質珪素膜203は、2つの成膜チャンバーを有するクラスターツールを用いて、連続的に成膜した。

【0064】次に、非晶質珪素膜203の表面に過酸化水素水によってごく薄い酸化珪素膜を形成し、実施例1と同様に1～30ppm、例えば、10ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下（10cm角基板の場合）し、スピナーで50rpmで10秒のスピンコートをおこない、基板表面全体に均一な水膜を形成した。さらにこの状態で、5分間保持した後、スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライをおこなった。なおこの保持は、スピナー上において0～150rpmの回転をさせながらおこなってもよかった。以上のようにしてニッケルを含有する触媒層204を形成した。（図3（A））

【0065】その後、窒素雰囲気で550℃、4時間のアニールを施すことにより、非晶質珪素膜203の結晶化をおこなった。この際には、ニッケルは非晶質珪素膜203から下地の酸化珪素膜202へ移動し、上から下へと結晶化が進行した。このようにして、結晶珪素膜205を得たが、これには数μm程度の大きさの非晶質部分が観察された。（図3（B））

【0066】上記アニールによる結晶化工程の後、XeClレーザー（波長308nm）を照射し、珪素膜205の結晶性をさらに向上させた。このレーザー光の照射工程においては、基板201またはレーザー光の被照射面を加熱すると、より均一性を高め、必要なレーザーエネルギー密度を低減せしめることができた。この際の加熱温度は200℃～450℃程度が好ましかった。この工程によって、上記珪素膜中の非晶質成分をも完全に結晶化させることができ、結晶性を高めることができた。このようにして、結晶珪素膜206を得た。（図3（C））

【0067】また、この工程はラビッド・サマル・アニール（RTA）処理によっておこなってもよかった。具体的には、0.6～4μm、ここでは0.8～1.4μmにピークをもつ赤外光を30～180秒照射した。雰囲気中に0.1～10%のHClを混入してもよかった。

【0068】赤外線の光源としてはハロゲンランプを用いた。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が900～1200℃の間にあるように調整した。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線の光源にフィードバックさせた。本実施例では、昇温は、一定で速度は50～200℃/秒、降温は自然冷却で20～100℃/秒であった。赤外線照射は基板を室温に保持した状態からおこなってもよいが、より効果を高めるには、予め基板を200～450℃、例えば400℃に加熱した状態でおこなってもよい。

【0069】次に、結晶珪素膜206をエッチングして、島状の珪素膜領域207および208を形成した。結晶珪素膜206のエッチングは垂直方向に異方性を有するRIE法によっておこなった。

【0070】その後、モノシランと一酸化二窒素を原料とするプラズマCVD法によって厚さ1000Åの酸化珪素膜209をゲート絶縁膜として成膜した。成膜時の基板温度は200～400℃、例えば350℃とし、さらに、この工程の後、窒素または一酸化二窒素中で550～650℃で熱アニールしてもよい。（図3（D））

【0071】引き続き、スパッタ法によって、厚さ3000～8000Å、例えば4000Åのアルミニウム膜（0.1～2%のスカンジウムを含む）を成膜した。そして、アルミニウム膜をエッチングして、ゲート電極210～212を形成した。さらに、ゲート電極210

～212に電解溶液中で通電することによって陽極酸化をおこない、ゲイト電極210～212の上面および側面に1000～3000Å、ここでは2000Åの酸化アルミニウム膜を形成した。

【0072】この陽極酸化は、酒石酸が1～5%含まれたエチレングリコール溶液で行った。なお、この酸化アルミニウム層は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲイト領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲイト領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。(特開平5-114724、同5-267667、同6-291315参照)

【0073】次に、イオンドーピング法によって、活性層領域にゲイト電極部(すなわちゲイト電極210～212とその周囲の酸化層)をマスクとして、自己整合的にPもしくはN導電型を付与する不純物を添加した。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH₃)およびジボラン(B₂H₆)を用い、前者の場合は、加速電圧を80kV、ドーズ量を $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、後者の場合は、加速電圧を65kV、ドーズ量を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とした。ドーピングに際しては、不要な領域をフォトレジストで覆うことによって、それぞれの元素を選択的にドーピングした。この結果、N型の不純物領域214と215、P型の不純物領域213が形成された。

【0074】その後、レーザー光の照射によってアニールをおこない、イオン注入した不純物の活性化をおこなった。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm²、例えば250mJ/cm²とし、一か所につき2～10ショット、例えば2ショットとした。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱すると抵抗の均一性が向上した。このようにして不純物領域213～215が活性化された。レーザーアニールの代わりにRTA法によって不純物の活性化をおこなってもよかった。(図3(E))

【0075】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜216を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成した。そして、層間絶縁物216にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、クロム膜によってTFTの電極・配線217～221を形成した。(図3(F))

【0076】〔実施例3〕図4に本実施例を示す。石英基板301上にモノシランと酸素を原料とする熱CVD法によって、厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜302を形成した。成膜温度は420℃とした。さらに、プラズマCVD法によって厚さ500Åの非晶質珪素膜303を成膜した。下地酸化珪素膜302と非晶質珪素膜303の成膜には、2つの成膜チャンバーを有するマルチチャンバー成膜装置を用い、連続的におこなった。

【0077】さらに、実施例2と同様に、厚さ20～5

0Åの酢酸ニッケル層304をスピンコーティング法で形成した。ただし、本実施例においては、酢酸ニッケル水溶液に、界面活性剤(高級アルコール系ノニオン活性剤)を1体積%添加した。そのため、実施例とは異なり、非晶質珪素膜303の表面に酸化珪素膜を形成する必要はなかった。(図4(A))

【0078】この後、窒素雰囲気中で550℃、4時間のアニールをおこない、非晶質珪素膜303の結晶化をおこなった。結晶化は、ニッケルと非晶質珪素膜303が接触した領域を出発点として、実施例2と同様に縦方向に進行した。このようにして、結晶珪素膜305を得た。本実施例では、界面活性剤の効果によって、実施例2よりも非晶質領域の残りは少なかった。アニールが終了した後、KrFエキシマレーザーの照射によって、さらに珪素膜305の結晶性を改善せしめた。(図4(B))

【0079】次に、結晶珪素膜305をエッチングして、島状の活性層領域306および307を形成した。結晶珪素膜305のエッチングは垂直方向に異方性を有するRIE法によっておこなった。その後、10%の水蒸気を含む1気圧、650～850℃、代表的には750℃の酸素雰囲気中において、3～5時間放置することによって、活性層領域306、307の表面を厚さ200～800Å、代表的には500Å酸化させ、酸化珪素膜308、309を形成した。この酸化珪素膜308、309の形成にはバイロジェニック酸化法(水素:酸素=1.8～1.0:1(体積比))が膜厚制御性の面で有効であった。その時、得られた酸化珪素膜308、309の厚さは、400～1600Å、本実施例では1000Åだった。酸化珪素膜308、309を形成した後、1気圧の一酸化二窒素雰囲気中で800℃で1時間アニールをおこなうことによって、酸化珪素膜308、309中の水素を除去した。(図4(C))

【0080】引き続き、スパッタ法によって、厚さ3000～8000Å、例えば5000Åのアルミニウム膜(0.1～2%のスカンジウムを含む)を成膜した。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲイト電極310～312を形成し、さらに、実施例2と同様にゲイト電極310～312に電解溶液中で通電することによって陽極酸化をおこない、ゲイト電極310～312の上面および側面に1000～3000Åの厚さの、ここでは2000Åの厚さの酸化アルミニウム膜を形成した。

【0081】次に、イオンドーピング法によって、活性層領域(ソース/ドレイン、チャネルを構成する)にゲイト電極部、すなわちゲイト電極310～312とその周囲の酸化層をマスクとして、自己整合的にPもしくはN導電型を付与する不純物を添加した。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH₃)およびジボラン(B₂H₆)を用い、前者の場合は、加速電圧を80kV、ド

10

20

30

40

50

一ス量は $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、後者の場合は、加速電圧を 65 kV、ドーズ量を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とした。この結果、N型の不純物領域 314 と 315、P型の不純物領域 313 が形成された。

【0082】その後、レーザー光の照射によってアニールを行い、イオン注入した不純物の活性化をおこなった。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長 248 nm、パルス幅 20 nsec）を用いた。

【0083】次に酸化珪素被膜 316 をプラズマ CVD 法によって形成した。この酸化珪素被膜 316 はゲイト電極側面への被覆性が優れていることが重要である。酸化珪素被膜 316 の厚さは 0.5 ~ 1 μm 、例えば 0.7 μm とした。（図 4（D））

【0084】そして、この絶縁性の酸化珪素被膜 316 をドライエッチング法等の手段によって異方性エッチングした。すなわち、垂直方向のみを選択的にエッチングした。この結果、ソース/ドレインとなるべき不純物領域 313 ~ 315 の表面は露出され、それぞれのゲイト電極 310 ~ 312（周囲の陽極酸化物層を含む）の側面に概略三角形の絶縁物 317、318、319 が残った。

【0085】この概略三角形の絶縁物 317 ~ 319 の寸法、特にその幅は、先に成膜された酸化珪素被膜 316 の厚さと、エッチング条件と、ゲイト電極（周囲の陽極酸化物層を含む）の高さによって決定される。なお、得られる絶縁物 317 ~ 319 の形状は、三角形に限定されるものではなく、酸化珪素被膜 316 のステップカバレッジや膜厚によってその形状が変化する。例えば、膜厚が小さな場合は、方形状となる。

【0086】そして、厚さ 50 ~ 500 Å のチタン膜 320 をスパッタ法によって形成した。チタン以外にも、モリブデン、タングステン、白金、パラジウム等でもよい。（図 4（E））

【0087】そして、成膜後 200 ~ 650 °C、好ましくは 400 ~ 500 °C でアニールすることによって、チタン膜 320 とソース/ドレインとなるべき不純物領域 313 ~ 315 の珪素とを反応させ、ソース/ドレイン領域にシリサイド層を 321、322、323 を形成した。

【0088】その後、反応しなかったチタン膜 320

（主として絶縁物 317 ~ 319、もしくは陽極酸化物上に堆積したもの）を過酸化水素水とアンモニアの水溶液でエッチングして、除去した。そして、全面に層間絶縁物 324 として、熱 CVD 法によって酸化珪素膜を厚さ 6000 Å 形成した。層間絶縁物 324 に TFT のソース/ドレインにコンタクトホールを形成した。更に、チタンとアルミニウムの積層膜を堆積し、これをエッチングして、コンタクトホールに配線・電極 325 ~ 329 を形成した。チタンとアルミニウムの厚さはそれぞれ、800 Å、5000 Å とした。最後に、1 気圧の水素雰囲気中で 350 °C、30 分のアニールをおこない、TFT 回路を完成させた。（図 4（F））

【0089】

【発明の効果】本発明によって、良好な結晶性を有する安定して珪素膜を得ることができた。本発明によって得られた結晶性の珪素膜は実施例に示したように TFT を作製するのに極めて適している。このように本発明は産業上、極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の作製工程を示す。（断面図）

【図 2】 実施例 1 の作製工程を示す。（上面図）

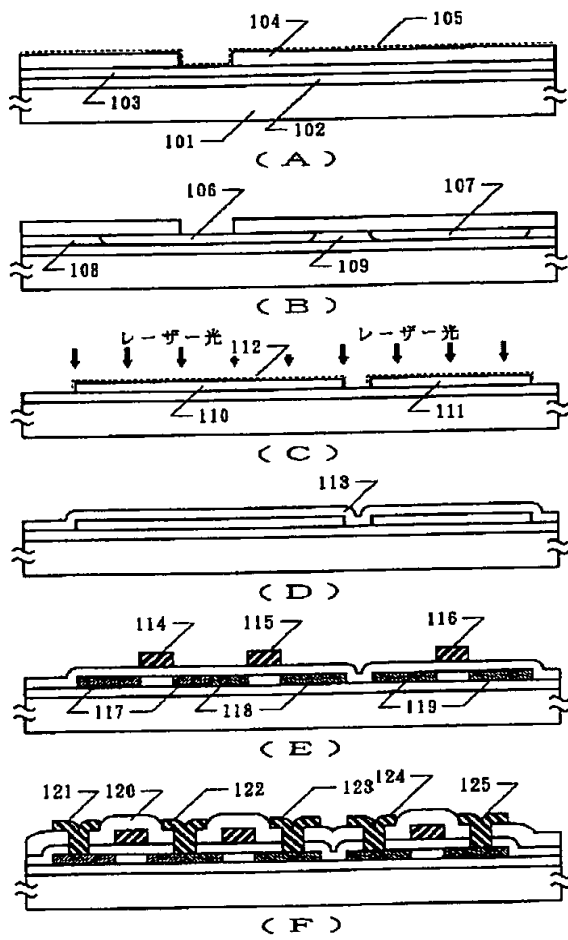
【図 3】 実施例 2 の作製工程を示す。（断面図）

【図 4】 実施例 3 の作製工程を示す。（断面図）

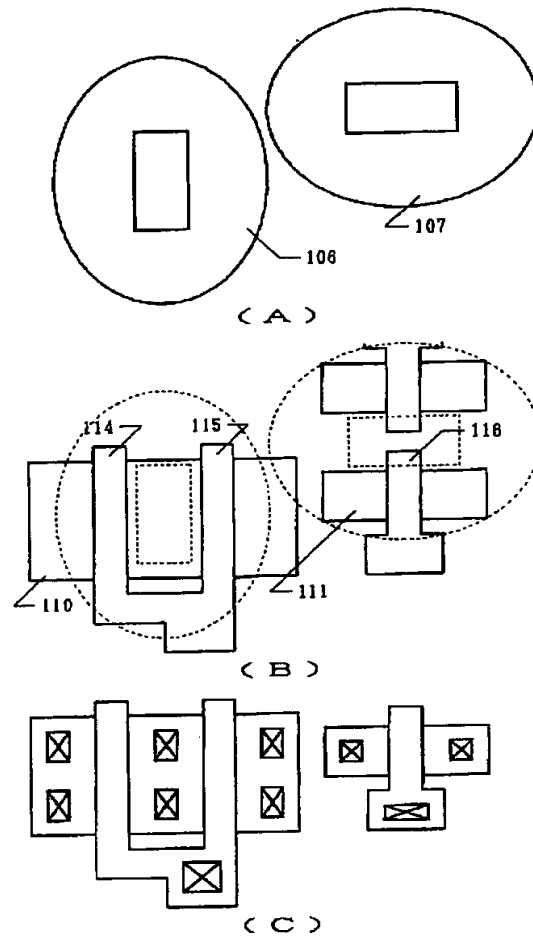
【符号の説明】

- 101・・・ガラス基板
- 102・・・下地膜（酸化珪素）
- 103・・・非晶質珪素膜
- 104・・・マスク膜（酸化珪素）
- 105・・・触媒層（酢酸ニッケル）
- 106、107・結晶化した領域
- 108、109・結晶化していない領域
- 110、111・島状の珪素膜領域
- 112・・・熱酸化による酸化珪素膜
- 113・・・ゲイト絶縁膜（酸化珪素）
- 114 ~ 116・ゲイト電極（珪素のドーパされた珪素）
- 117・・・P型領域（ソース/ドレイン）
- 118 ~ 119・N型領域（ソース/ドレイン）
- 120・・・層間絶縁物（酸化珪素）
- 121 ~ 125・金属電極（アルミニウム）

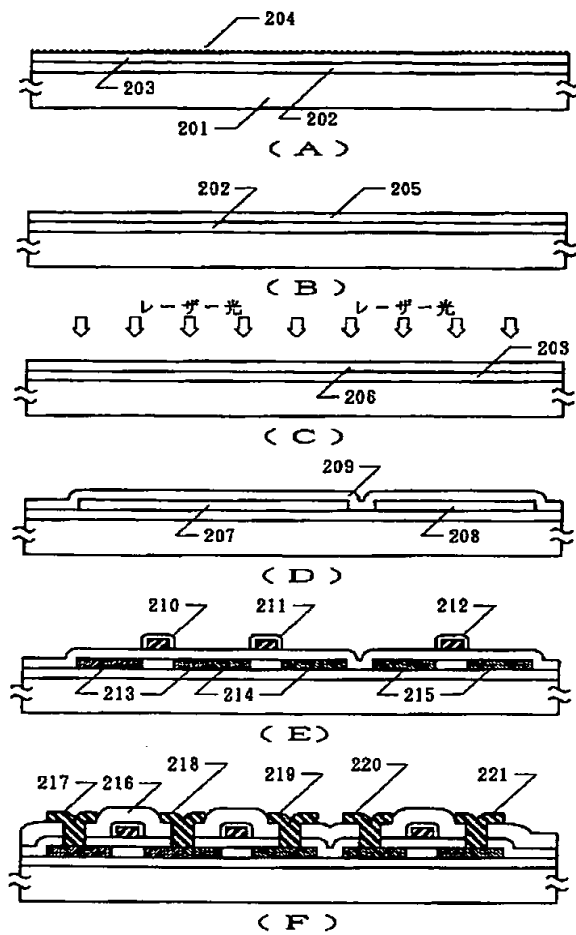
【図 1】



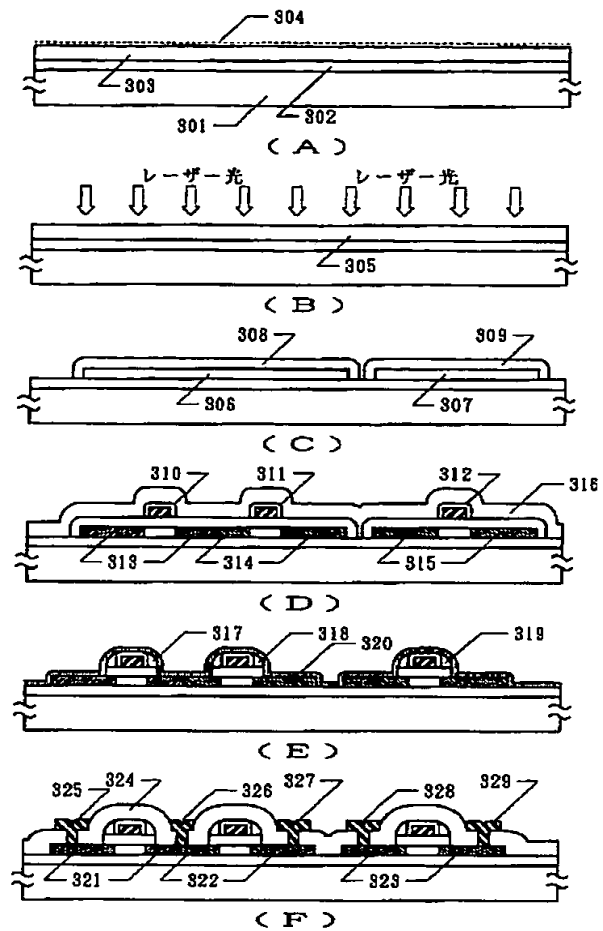
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 27/12
29/786
21/336

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 27/12
29/78

技術表示箇所

R
6 2 7 G